

**Физико-химические исследования возможности
эндо- и экзогенного модифицирования стали карбонитридами титана**

Казаков А.А, Мясников А.А. *(Санкт-петербургский государственный
политехнический университет)*

При исследовании возможностей экзогенного модифицирования стали карбонитридами титана совершенно справедливо возникает следующий вопрос: "Как ввести частицы в расплав?". При высокой температуре (свыше 500°C), частицы начинают реактивно спекаться, образуя крупные конгломераты, поэтому частицы должны быть надежно отделены друг от друга слоем плакирующего металла. Лигатура, содержащая такие частицы, должна иметь вид, позволяющий ввести ее в расплав, например вид проволоки для ввода трайб –аппаратом, причем поверхность лигатуры не должна быть развитой, чтобы содержать как можно меньше сорбированных газов.

В том случае, если проблема ввода частиц решена, возникает следующий вопрос: "Что будет с частицами в расплаве?".

Наиболее распространенными соединениями для эндо- и экзогенного модифицирования стали являются карбонитриды титана, так как титана и азот присутствуют практически в любой марке стали. Методами термодинамического моделирования показано, что невозможно найти такой фиксированный состав этих соединений, как фазы переменного состава, который был бы устойчив во всем интервале температур жидкой и затвердевающей стали.

Для того, чтобы химическое соединение было устойчиво, оно должно находиться в равновесии со стальным расплавом. Рассмотрим условия равновесия соединения переменного состава на примере карбонитрида титана:



Равновесным соединением, является соединение, наиболее выгодное энергетически, соответственно равновесные значения x и y можно выяснить нахождением минимума функции $\Delta G^{\circ}_{\Sigma}$.

На рис.1 представлена равновесная изотерма для карбонитрида титана, построенная для стали 20К при температуре 1520°C.

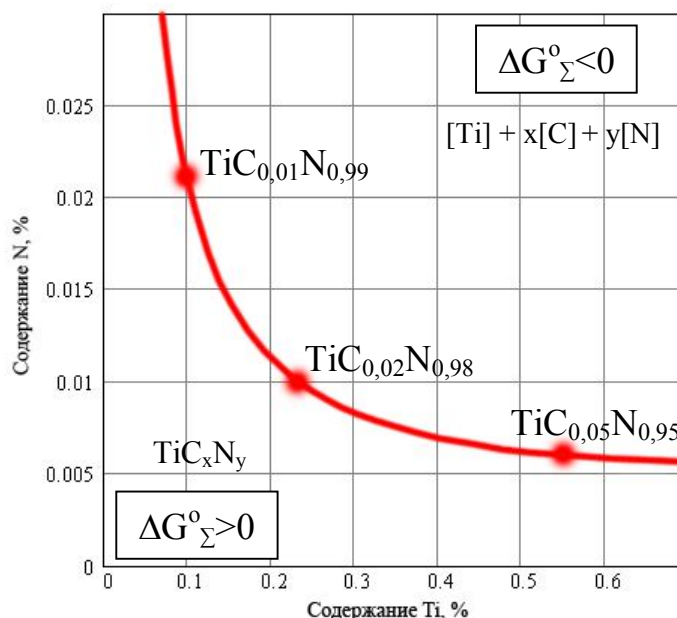


Рис.1. Равновесная изотерма образования карбонитрида титана

Область на рис.1. выше изотермы соответствует отрицательным значениям $\Delta G^{\circ}_{\Sigma}$, то есть реакция (1) будет протекать в прямом направлении, но доля углерода в образующихся карбидах будет очень мала, фактически будут образовываться нитриды титана, еще одним доказательством этого факта является совпадение изотерм для нитрида и карбонитрида титана. Любая система стремится к равновесию, то есть любая фигуративная точка состава будет стремиться к изотерме, причем концентрации титана и азота будут изменяться в соотношениях, близких к стехиометрическим.

Поэтому при экзогенном модифицировании карбонитридами титана следует всегда ожидать растворения вводимых частиц с образованием новых равновесных соединений или перекристаллизации введенных частиц через жидкую фазу, так как содержание углерода в них должно уменьшаться. Более устойчивыми соединениями в условиях металлургических расплавов являются нитриды титана, так как для их устойчивости необходимо обеспечить лишь достаточные содержания титана и азота, но эти содержания значительно выше марочных содержаний в большинстве сталей. Состав равновесных соединений, выделяющихся из расплава, будет меняться при охлаждении жидкой стали и, особенно, при ее затвердевании.

Теоретический анализ подтвержден горячим физическим моделированием, проведенным методом «лежащей капли»: подложка из нитрида титана и, особенно, из карбонитрида титана непрерывно растворяется в металле. Растворение подложки, оцененное содержанием титана, обнаруженного в капле после опыта, тем больше, чем больше время выдержки, выше температура и больше содержание углерода в составе карбонитрида подложки (рис.2.).

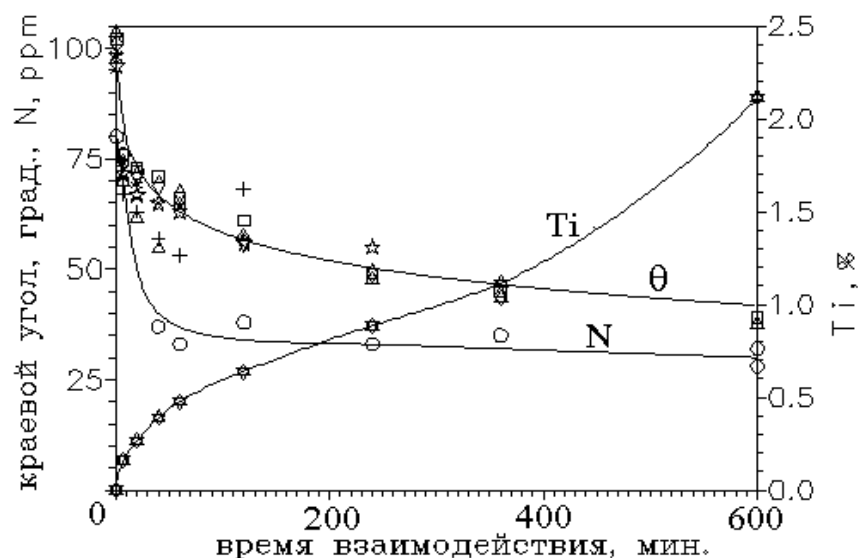


Рис.2. Кинетика взаимодействия TiN в железе, T=1600°C (картинку переделать)

Показано, что в изотермических условиях для некоторых составов карбонитрида титана можно обеспечить его устойчивость к растворению, если в исходный расплав ввести заранее титан. Это содержание титана тем выше, чем выше температура и выше содержание углерода в составе подложки. Таким образом при экзогенном модифицировании практически любые карбонитриды и нитриды титана не будут являться устойчивыми.

Методами численного моделирования в условиях локального равновесия показано, как нитридные включения участвуют в формировании дендритной структуры стали: при оптимальных условиях модифицирования ее дисперсность повысится также, как при увеличении скорости кристаллизации с 3 до 100 К/с.

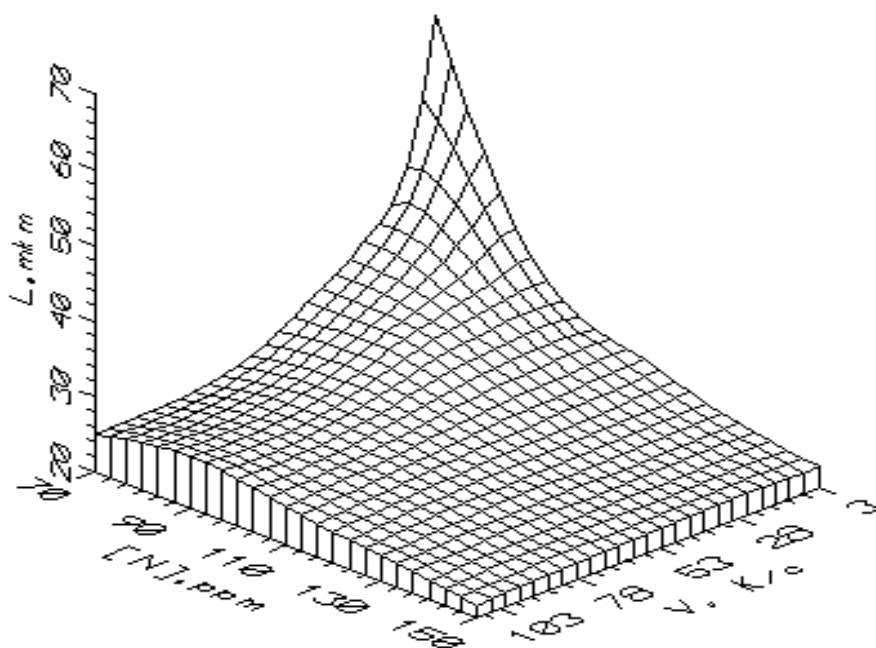
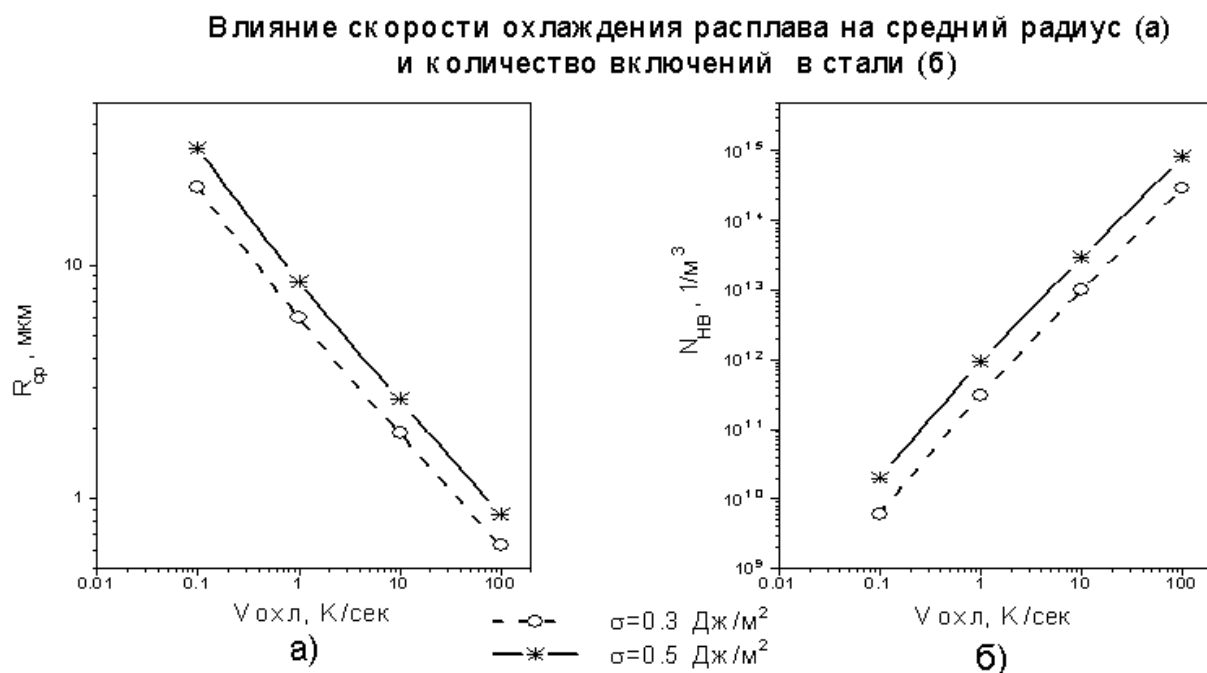


Рис.3. Влияние скорости охлаждения и концентрации азота на дисперсность дендритной структуры стали X18H10T



Численное моделирование коллективного зарождения и роста нитридных частиц в стальном расплаве показало возможности и ограничения по формированию дисперсных частиц эндогенного происхождения: чтобы сформировать нитриды титана нанометрических размеров, необходимы скорости охлаждения расплава, которые могут быть обеспечены только закалкой расплава (рис.4.).

Рис.4. Влияние скорости кристаллизации на размер включений и расстояние между включениями

На рис.5. показаны распределения концентрации титана вокруг растущего включения нитрида титана для различных временных отрезков кристаллизации.

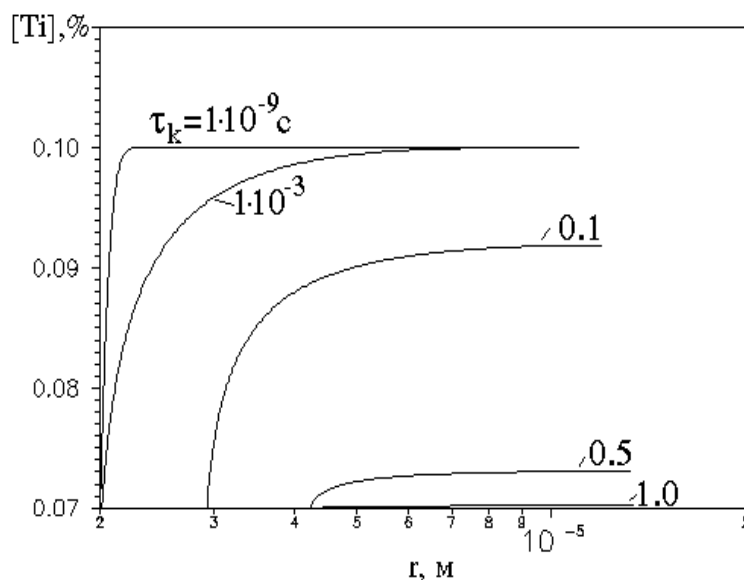


Рис.5. Распределение концентрации титана вокруг растущего включения нитрида титана

Сравнительные исследования эффективности эндо- и экзогенного модифицирования стали подтвердили теоретические выводы и проведены на примере конструкционных сталей типа 20к. Показано, что оба метода модифицирования приводят к значительному измельчению первичного литого зерна и дендритной структуры. Однако при эндогенном модифицировании механические свойства стали после ТМО и стабильность эффекта заметно выше. Более высокая степень усвоения титана и азота при эндогенном модифицировании по сравнению с экзогенными порошками позволяет считать эндогенное модифицирование более дешевым и технологичным методом повышения механических свойств конструкционных сталей.